

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 7 日

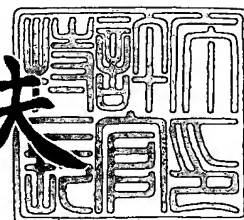
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 5 0 8 2 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 0 8 2 4]

出 願 人
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 2 5 9 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2577657
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 中村 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 飯島 裕隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 朝武 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用水性シアンインクとそれを用いたインクジェット用カラーインクセット及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクであって、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたインクジェット記録画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることを特徴とするインクジェット用水性シアンインク。

【請求項2】 前記顔料粒子または水不溶性着色微粒子の体積平均粒径は、10 nm 以上、200 nm 以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【請求項3】 水不溶性透明微粒子または水溶性高分子を含有し、かつ前記顔料粒子または水不溶性着色微粒子の二次粒径分布値が、下式(1)の条件を満たすことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用水性シアンインク。

式(1)

$$10X^{-0.7} < Y < 40X^{-0.7}$$

〔式(1)中、Xは D_{50} における顔料粒子または水不溶性着色微粒子の粒径(nm)を表し、Y(多分散性指数)は $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$ を表し、 D_{90} 、 D_{50} 、 D_{10} は、それぞれ分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G: 水不溶性着色微粒子数、D: 粒径)の積分が、水不溶性着色微粒子の全粒子数の0.9(90体積%)、0.5(50体積%)及び0.1(10体積%)に等しい粒径を表す。〕

【請求項4】 前記顔料粒子と、水不溶性透明微粒子または水溶性高分子とを含有し、全高分子成分量のインク中の含有量が、色材量の2.0倍以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【請求項5】 前記水不溶性着色微粒子は、高分子被覆顔料または高分子被

覆染料であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【請求項 6】 前記高分子被覆顔料は、高分子成分量が色材に対し 0.6 倍以上、10 倍以下であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【請求項 7】 前記高分子被覆染料は、高分子成分量が色材に対し 0.4 倍以上、10 倍以下であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【請求項 8】 少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクを有するインクジェット用カラーインクセットにおいて、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたシアン画像を含むインクジェット記録画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $50 < L^* < 90$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることを特徴とするインクジェット用カラーインクセット。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用水性シアンインクを用いることを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット用カラーインクセット。

【請求項 10】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用水性シアンインクを用いて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 11】 請求項 8 または 9 に記載のインクジェット用カラーインクセットを用いて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規のインクジェット用水性シアンインクとそれを用いたインクジェット用カラーインクセット及び画像形成方法に関し、詳しくは、インクの分散安定性及び出射安定性が改良され、かつ形成した画像の光沢感（ブロンジング耐性）、耐光性に優れたインクジェット用水性シアンインクとそれを用いたインク

ジェット用カラーインクセット及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて記録媒体に付着させ、画像、文字等の記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易であるという利点を有している。

【0003】

また、近年の技術進歩により、染料インクによるインクジェットプリントが、その銀塩写真に迫る高画質や装置の低価格化に伴い、その普及を加速させている。

【0004】

染料は溶媒に可溶であり、色素分子は分子状態もしくはクラスター状態で着色している。従って、各分子の環境が似通っているために、その吸収スペクトルはシャープであり高純度で鮮明な発色を呈する。更に、粒子に起因する粒状パターンがなく、また、写真画質を目指す光沢紙上に画像を形成した場合、染料は光沢紙表面より中に浸み込んで、画像が形成されるため、散乱光や反射光の発生がなく、透明性が高く色相も鮮明なインクジェット画像を得ることができる。

【0005】

しかしその一方で、光化学反応等により分子が破壊された場合には、分子数の減少がそのまま着色濃度に反映するために、耐光性が悪いという欠点を有している。染料インクを用いたインクジェット記録画像は、高画質であるが、経時保存による画像品質の低下が大きく、画像保存性の観点で銀塩写真を凌駕する技術が未だ現れていないのが現状である。

【0006】

そこで、写真画質に近い高画質な画像を与える染料を用いて、高堅牢性のインクジェット画像を得るための試みがなされており、その1つの方法として、染料を高分子で被覆して保護する方法が提案されている。また、水溶性染料に、水不溶性透明微粒子、いわゆるラテックスを添加する方法も知られているが、これらの方法では、滲み耐性や耐擦過性に対しては効果が見られるものの、耐光性、褪

色性に対しては、未だ充分とは言えない品質であった。

【0007】

一方、油溶性染料、疎水性染料等により水分散性樹脂を着色する方法が提案されており、例えば、特開昭55-139471号、同58-45272号、特開平3-250069号、同8-253720号、同8-92513号、同8-183920号、特開2001-11347号等には油溶性染料によって染色された乳化重合粒子または分散した重合粒子を用いたインクが提案されている。

【0008】

また、特開2001-19880号では、キレート染料を含浸させた着色微粒子が提案され、印字濃度、耐光性、色相等が改良されるとされているが、この方法では目的とする写真画像に比較すると、画像滲み耐性や耐光性が不十分であり、更に得られた着色微粒子分散液の安定性が劣るという問題点を有している。また一方、特開2001-139607号では、キレート染料を含浸したコアシェルの二重構造からなる着色微粒子によるインクヘッドの目詰まり、密着性を改良する方法が、また、特開2001-329199号では、色材を含有させた樹脂の疎水性モノマーのみのポリマー粒子を含有させる方法が提案されている。しかしながら、これら上記の方法では、光沢紙上で画像形成を行うと、着色微粒子が光沢紙表面に残留するため、以下に記載の顔料と同様の課題を抱えることとなる。

【0009】

上記染料インクに対して、光による退色に強い画像を必要とする用途向けのインクとして、耐光性が良好である顔料を色材として用いる顔料インクが使用されている。しかしながら、顔料は染料と比べて顔料粒子として存在するため、光の散乱を受けやすく、特に、写真画質を目指す光沢紙を用いて画像形成を行う場合には、画像が光沢紙表面に形成されるため、画像面が金属光沢のざらつき感を起こしたり、画像面を斜めの角度から観察すると異なった色相に見える、いわゆるブロンジング現象を起こし、写真画質とは異質の画像を生じる要因となっている。また、顔料画像は、光沢紙表面で形成されるため、画像表面が擦られることにより、画像の脱落や耐擦過性が低下する問題点や、インク中での分散安定性の低

下や、ヘッドからのインク出射時に目詰まり等の課題を有しているのが現状である。上記課題を有している顔料インクは、得られる画像の高い堅牢性を維持しつつ、上記課題に対する様々な改良の試みがなされている。

【0010】

例えば、顔料粒子とラテックス粒子を併用することにより、耐擦過性の改良と画質向上との両立を図る試みが提案されており、例えば、特開平10-287837号、特開平11-49995号、特開2000-169769号、特開2000-351931号等に記載されており、これらの態様により得られる画像の耐擦過性は確かに改良が見られるが、光沢紙上に印字した画像のざらつき感やブロンジングの改良に対しては不十分であった。インク中での顔料粒子とラテックス粒子の両者の分散安定性を同時に確保するのが極めて困難であり、インクの保存性、吐出安定性などの課題に対しては、顔料粒子のみからなるインクに対し、その改良効果は、ほとんど認められなかった。

【0011】

一方、顔料粒子とラテックス粒子を用いることによる利点を更に発展した形態の1つとして、顔料粒子の表面を高分子で被覆した高分子被覆顔料が提案されている。例えば、特開平8-71405号公報に記載の顔料粒子を高分子化合物で分散させ、高分子化合物を有機溶媒で溶解した後水中で転相乳化する方法、色材協会誌、70、503（1997）に記載の顔料粒子表面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法、色材協会誌、69、743（1996）及び同72、748（1999）に記載の顔料粒子表面に重合開始剤を導入した後、モノマーと共に重合させる方法等により得ることができ、これらは顔料粒子表面に強固な高分子膜が形成されており、更に遊離の高分子化合物が顔料インク中に存在しないため、分散安定性の高い顔料インクを得ることができる。しかし、これらの高分子被覆顔料を用いても、光沢紙上に形成した画像のざらつき感やブロンジングの改良に対しては、未だ不十分であった。

【0012】

また、光沢紙を用いて、ざらつき感やブロンジングを改良する他の方法の提案がなされている。例えば、顔料と、樹脂分散剤と、熱可塑性樹脂エマルジョンと

、水とを含有し、顔料と樹脂分散剤との構成比を特定の範囲に規定し、滲み耐性や分散安定性、吐出安定性を改良したインクジェット記録用インク組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、キャリア媒体、色材、および熱可塑性高分子粒子を含み、高分子粒子が特定のガラス転移温度および特定の平均直径を有し、光沢性、耐擦過性が改良されたインクジェット用インクが提案されている。また、支持体上の最外層に熱可塑性樹脂粒子を含有するインク受容層、該インク受容層の隣接に顔料インク溶媒吸収層を有するインクジェット記録媒体に、分散剤を含有する顔料インクをインクジェット法により付着した後に加熱及び加圧を同時に行うことにより、最外層の熱可塑性微粒子インク受容層を透明化し、光沢性、耐擦過性、及び離型性の向上を可能にする画像形成方法が提案されている（例えば、特許文献2及び3参照。）。しかしながら、上記に記載したいずれの方法も、画像を形成した後、熱可塑性樹脂を溶融あるいは皮膜化するための加熱工程、加圧工程あるいは加熱・加圧工程を必要とするため、画像形成処理が煩雑となり、また付属設備等が必要となりコスト面での負荷も大きい。

【0013】

一方、顔料インクと水溶性高分子、例えば、シェラック樹脂等を特定の比率で用いて、キャッピング現象を防止し、かつ耐水性に優れたインクジェット用水性インクが提案されている（例えば、特許文献4参照。）。確かに、シェラック樹脂等を特定の比率で用いることにより、ある程度の光沢性は改良されるが、本発明で課題としているざらつき感やブロンジングに対しての改良効果は未だ不十分であり、更に顔料と共に樹脂が共存するため、インクの分散安定性や吐出安定性に対しては、未だ課題を残しているのが現状である。

【0014】

【特許文献1】

特開平9-176533号公報（特許請求の範囲）

【0015】

【特許文献2】

特開2000-80316号公報（特許請求の範囲）

【0016】

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 3 4 1 4 0 7 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 7】**【特許文献 4】**

特開 2 0 0 0 - 2 7 3 3 7 5 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 8】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、インクの分散安定性及び出射安定性が改良され、かつ形成した画像の光沢感（ブロンジング耐性）、耐光性に優れたインクジェット用水性シアンインクとそれを用いたインクジェット用カラーインクセット及び画像形成方法を提供することにある。

【0 0 1 9】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

【0 0 2 0】

1. 少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクであって、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたインクジェット記録画像の L^* 、 a^* 、 b^* 色度図上での値が、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることを特徴とするインクジェット用水性シアンインク。

【0 0 2 1】

2. 前記顔料粒子または水不溶性着色微粒子の体積平均粒径は、10 nm 以上、200 nm 以下であることを特徴とする前記 1 項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【0 0 2 2】

3. 水不溶性透明微粒子または水溶性高分子を含有し、かつ前記顔料粒子または水不溶性着色微粒子の二次粒径分布値が、下式 (1) の条件を満たすことを特徴とする前記 1 または 2 項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【0023】

式(1)

$$10X^{-0.7} < Y < 40X^{-0.7}$$

〔式(1)中、XはD₅₀における顔料粒子または水不溶性着色微粒子の粒径(nm)を表し、Y(多分散性指数)は $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$ 表し、D₉₀、D₅₀、D₁₀は、それぞれ分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G:水不溶性着色微粒子数、D:粒径)の積分が、水不溶性着色微粒子の全粒子数の0.9(90体積%)、0.5(50体積%)及び0.1(10体積%)に等しい粒径を表す。〕

4. 前記顔料粒子と、水不溶性透明微粒子または水溶性高分子とを含有し、全高分子成分量のインク中の含有量が、色材量の2.0倍以上であることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【0024】

5. 前記水不溶性着色微粒子は、高分子被覆顔料または高分子被覆染料であることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【0025】

6. 前記高分子被覆顔料は、高分子成分量が色材に対し0.6倍以上、10倍以下であることを特徴とする前記5項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【0026】

7. 前記高分子被覆染料は、高分子成分量が色材に対し0.4倍以上、10倍以下であることを特徴とする前記5項に記載のインクジェット用水性シアンインク。

【0027】

8. 少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクを有するインクジェット用カラーインクセットにおいて、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたシアン画像を含むインクジェット記録画像のL^{*}a^{*}b^{*}色度図上での値が、 $50 < L^* < 90$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* <$

20で囲まれた範囲内にあることを特徴とするインクジェット用カラーインクセット。

【0028】

9. 前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性シアンインクを用いることを特徴とする前記8項に記載のインクジェット用カラーインクセット。

【0029】

10. 前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性シアンインクを用いて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0030】

11. 前記8または9項に記載のインクジェット用カラーインクセットを用いて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0031】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクであって、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたインクジェット記録画像の 45° 変角反射の正反射光で観察したときの色相として、 $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあるインクジェット用水性シアンインク、あるいは少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクを有するインクジェット用カラーインクセットにおいて、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたシアン画像を含むインクジェット記録画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $50 < L^* < 90$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあるインクジェット用カラーインクセットを用いることにより、形成した画像の光沢感、透明感、ブロンジング耐性に優れ、銀塩写真画質に近似の画質が得られると共に、驚くべきことに、インクの分散安定性及び出射安定性も飛躍的に向上することを見出し本発明に至った次第である。

【0032】

上記構成に加え、用いる顔料粒子または水不溶性着色微粒子として、体積平均粒径が10nm以上、200nm以下であること、水不溶性透明微粒子または水溶性高分子を含有し、顔料粒子または水不溶性着色微粒子の二次粒径分布値が特定の範囲にあること、顔料粒子と水不溶性透明微粒子または水溶性高分子とを含有し、全高分子成分量のインク中の含有量が色材量の2.0倍以上であること、水不溶性着色微粒子が高分子被覆顔料または高分子被覆染料であること、高分子被覆顔料は、高分子成分量が色材に対し0.6倍以上、10倍以下であること、高分子被覆染料は、高分子成分量が色材に対し0.4倍以上、10倍以下であるインクジェット用水性シアンインクにより、上記効果がより一層発揮されることを見出したものである。

【0033】

本発明で規定する条件による効果の発現については、未だ明確に解釈はなされていないが、45°変角反射の正反射光での色相が、 $L^*a^*b^*$ 上で特定の範囲に入るインクは、高分子樹脂により被覆された色材粒子、または表面極性が近い透明樹脂粒子（ラテックス粒子）と着色微粒子を用いるため、表面の極性差による凝集が少なくなるので、粒子間の相互作用が少なくなり、その結果として、インクの分散安定性、ヘッドでの出射安定性が向上したものと推測している。

【0034】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインク（以降、単にシアンインクともいう）は、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたインクジェット記録画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることが特徴であり、また本発明の少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクを有するインクジェット用カラーインクセット（以降、単にインクセットともいう）は、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたシアン

画像を含むインクジェット記録画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $50 < L^* < 90$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることが特徴である。

【0035】

本発明において規定される色度点を表す $L^*a^*b^*$ 値 (CIE 1976) は、JIS-Z-8722、同 8717 に従って測定され、JIS-Z-8730 に規定された色の表示方法に従って表示されるものであり、 L^* 値が明度指数を、 a^*b^* 値が知覚色度指数を表している。

【0036】

本発明のシアンインクでは、形成したシアン画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることが特徴であり、好ましくは $-15 < a^* < 15$ 及び $-15 < b^* < 15$ で囲まれた範囲内にあることであり、より好ましくは $-10 < a^* < 10$ 及び $-10 < b^* < 10$ で囲まれた範囲内にあることである。

【0037】

また、本発明のインクセットでは、形成したシアン画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $50 < L^* < 90$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることが特徴であり、好ましくは $-15 < a^* < 15$ 及び $-15 < b^* < 15$ で囲まれた範囲内にあることであり、より好ましくは $-10 < a^* < 10$ 及び $-10 < b^* < 10$ で囲まれた範囲内にあることである。

【0038】

本発明で規定する $L^*a^*b^*$ の測定は、例えば、日本電色工業 (株) 製の GL2000、X-rite 社濃度計 (X-Rite 938)、グレッグ SPM-100 及び色測定用標準ブラックバックング、色彩色差計 (ミノルタ社製: CR-100)、カラーアナライザー (村上色彩社製 CMS-1200) 等を用い測定することができる。

【0039】

本発明においては、日本電色工業 (株) 製の GL2000 を用いて、C 光源: 2° 、レンジ: 3、入射角: -45° 、検出角: 45° で測定した値を用いた。

【0040】

また、本発明でいう後処理なしで形成されたインクジェット記録画像とは、インクジェット記録媒体上に形成した画像について、後処理工程、例えば、加熱処理、加圧処理、加熱加圧処理、あるいはラミネート処理等により形成した画像の平滑化、あるいは画像にラテックスなどのポリマー成分を吹き付けて画像を被覆する処理を行わないことを意味する。

【0041】

本発明において、本発明で規定する $L^*a^*b^*$ 色度図上での値を達成する手段としては、インクとして顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有していれば特に制限はないが、本発明では、シアンインクに用いる顔料粒子または水不溶性着色微粒子が、体積平均粒径が 10 nm 以上、200 nm 以下であること、水不溶性透明微粒子または水溶性高分子を含有し、顔料粒子または水不溶性着色微粒子の二次粒径分布値が特定の範囲にあること、顔料粒子と水不溶性透明微粒子または水溶性高分子とを含有し、全高分子成分量のインク中の含有量が色材量の 2.0 倍以上であること、水不溶性着色微粒子が高分子被覆顔料または高分子被覆染料であること、高分子被覆顔料は、高分子成分量が色材に対し 0.6 倍以上、1.0 倍以下であること、高分子被覆染料は、高分子成分量が色材に対し 0.4 倍以上、1.0 倍以下であるインクジェット用水性シアンインクより適宜選択、あるいは組み合わせることにより達成することができる。

【0042】

また、本発明においては、顔料粒子と水不溶性透明微粒子または水溶性高分子とを含有することが好ましいが、必要に応じて、高分子被覆顔料あるいは高分子被覆染料と共に水不溶性透明微粒子または水溶性高分子を用いても良い。

【0043】

次いで、本発明に係る顔料粒子または水不溶性着色微粒子（以降、単に着色微粒子ともいう）について説明する。

【0044】

本発明に係る顔料粒子を含む分散体は、公知の分散方法を用いて分散することにより得ることができ、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロー

ルミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各分散装置を用いることができる。また、遠心分離装置や各種のフィルターを用いて、顔料分散体から粗粒子分を除去する方法も好ましい。また、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、その種類に特に制限はないが、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げることができ、好ましくは高分子分散剤を用いることであり、高分子分散剤としては、例えば、Avecia社のSolspenseシリーズ、Zeneca社のSolspenseシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、高分子被覆顔料あるいは顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。

【0045】

また、本発明に係る着色微粒子は、各種の方法で調製することができる。例えば、モノマー中に油溶性色材を溶解させ、水中で乳化後、重合により高分子（以降、ポリマーともいう）中に色材を封入する方法、ポリマーと色材を有機溶剤中に溶解し、水中で乳化した後有機溶剤を除去する方法、色材溶液に多孔質のポリマー微粒子を添加し、色材を微粒子に吸着、含浸させる方法等が挙げられ、更に、それらの着色微粒子をポリマーで被覆するシェル化法も用いることができる。

【0046】

ポリマーシェルを設ける方法としては、コアの水系サスペンションに水溶性の

ポリマー分散剤を添加し吸着させる方法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法、あるいは、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などがある。更に一段階でコアシェル形成する方法も考えられる。例えば、コアとなるポリマーと染料をシェルとなるポリマーと共に加熱、溶解後、水中で懸濁して重合する方法や、その液を活性剤ミセルを含有する水中に徐々に滴下しながら乳化重合していく方法などがある。あるいは、重合後にコアとなりうるモノマーとシェルとなりうるモノマーに染料を溶解または分散し、懸濁重合あるいは乳化重合する方法がある。

【0047】

本発明に係る着色微粒子は、シェル化したものでなくても、シェル化したものでも、特に制限はないが、発明の効果から考えて、着色微粒子が色材を含有した樹脂の表面を更に樹脂で被覆したコアシェル構造であることが好ましい。その場合、シェルに用いられるポリマー量が、総ポリマー量の5質量%以上、95質量%以下であることが好ましい。5質量%より少ないとシェルの厚みが不十分で、色材を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。また、シェルのポリマーが多すぎると、コアポリマー量が相対的に減少し、色材に対する保護機能の低下を起し易い。さらに好ましくは10質量%以上、90質量%以下である。

【0048】

本発明においては、着色微粒子が高分子被覆顔料である場合には、ポリマー成分量が色材に対し0.6倍以上、10倍以下であることが好ましく、また、高分子被覆染料である場合には、高分子成分量が色材に対し0.4倍以上、10倍以下であることが好ましい。色材量がポリマーに比して少なすぎると、吐出後の画像濃度が上がらず、また、色材の比率が高いと本発明の目的効果が十分に得られない。

【0049】

本発明においては、実際にコアシェル化されているかの評価が重要である。本発明においては、個々の一次粒子径が非常に微小であるため、分析方法は分解能の観点から透過型電子顕微鏡（TEM）や飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）などを用いることが好ましい。TEMによりコアシェル化し

た着色微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散体を塗布、乾燥させ観察することができる。TEMの観察像は、通常モノクロであるため、コアあるいはシェルのいずれかのポリマーを染色し、観察することが好ましい。TOF-SIMSでは、粒子表面にシェルの設けることで表面近傍の染料がコアだけの時よりも減少していることにより確認する。

【0050】

本発明に係る顔料粒子または着色微粒子においては、顔料粒子または着色微粒子の体積平均粒子径が、10～200 nmであることが好ましく、好ましくは20～150 nm、特に好ましくは20～120 nmであり、本発明で規定する体積平均粒子径とすることにより、本発明の効果をいかに発揮することができ好ましい。

【0051】

本発明で規定する顔料粒子または着色微粒子の微粒子の体積平均粒径は、所望の操作を行った後のインク液を、光散乱粒度分布測定器、例えば、マルバーン社製のゼータサイザー1000等を用いて測定できる。

【0052】

また、着色微粒子に用いられるポリマーは、その数平均分子量が500～10000、特に1000～30000であることが、印字後の塗膜強度、その耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。

【0053】

また、本発明のシアンインクでは、後述する水不溶性透明微粒子または水溶性高分子を含有し、更に顔料粒子または着色微粒子の二次粒径分布値が、下式(1)の条件を満たすことが好ましい。

【0054】

式(1)

$$10X^{-0.7} < Y < 40X^{-0.7}$$

上記式(1)において、XはD₅₀における顔料粒子または水不溶性着色微粒子の粒径(nm)を表し、Y(多分散性指数)は[(D₉₀-D₁₀)/D₅₀]を表し、D₉₀、D₅₀、D₁₀は、それぞれ分布関数dG=F(D)×dD(G:水不溶性着

色微粒子数、D：粒径）の積分が、着色粒子の全粒子数の0.9（90体積%）、0.5（50体積%）及び0.1（10体積%）に等しい粒径を表す。なお、本発明に係る顔料粒子または水不溶性着色微粒子の体積平均粒径は、ここでいうD₅₀と同義である。

【0055】

本発明におけるY（多分散性指数）とは、下記の定義によるものである。

本発明でいう多分散性指数（PDI：polydispersity index）とは、分散体の粒径分布を定義する指数であり、これは前記のように $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$ により定義されるものである。

【0056】

上記関係式を更に図を用いて説明する。

図1は、顔料粒子または着色微粒子の粒径（D）が横座標にプロットされ、与えられた寸法の各顔料粒子または着色微粒子の粒子体積関数（G）が縦座標にプロットされている座標系において、顔料粒子または着色微粒子分散液の体積粒径の分布関数の曲線を実線として示す。さらに、同じ座標系において、10%、50%および90%粒子体積関数の点および体積粒径の関連する点D₁₀、D₅₀（体積平均粒径）およびD₉₀がクロスにより表されている分布関数の積分を破線曲線を示す。

【0057】

本発明において、顔料粒子または着色微粒子のD₉₀とD₁₀の差を規定のYの範囲にする方法として、特に制限はないが、例えば、シアン色材の種類、ポリマーの種類、顔料粒子または着色微粒子分散時の分散剤、分散手段、分散条件、界面活性剤の種類及び添加量等を適宜選択し、最適化すること。また、得られた顔料粒子または着色微粒子の分散液を、遠心分離処理あるいはフィルター濾過処理等により、小粒径や粗大粒子を取り除くことにより、所望の粒径分布を有するインクを得ることができる。

【0058】

本発明に係るポリマーのT_gは、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち、少なくとも1種以上はT_gが10℃以上であるものを用いる方が好

ましい。

【0059】

本発明において、高分子被覆染料に用いるポリマーとしては、一般に知られているすべてのポリマーを使用可能であるが、高分子被覆染料のコア部のポリマーは、染料を溶解、含有する観点から、染料と相溶性の高いポリマーが好ましく、特に好ましいポリマーは、主な官能基としてアセタール基を含有するポリマー、炭酸エステル基を含有するポリマー、水酸基を含有するポリマー、および、エステル基を有するポリマーである。上記のポリマーは、置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、あるいは環状構造をとっていてもよい。また、上記の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。また、これらの共重合体は、例えば1つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0060】

主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとして好ましくは、ポリビニルブチラール樹脂を挙げることができる。例えば、電気化学工業株式会社製の#2000-L、#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-1、#4000-2、#5000-A、#6000-C、#6000-EP、あるいは積水化学工業製のBL-1、BL-1H、BL-2、BL-2H、BL-5、BL-10、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BM-SH、BH-3、BH-6、BH-S、BX-1、BX-3、BX-5、KS-10、KS-1、KS-3、KS-5などがある。

【0061】

主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち、少なくとも30mol%以上がアセタール基を形成していることをいう。他に主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとして、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製のユピタールシリーズなども使用可能である。

【0062】

主な官能基として炭酸エステルを含有するポリマーとしては、ポリカーボネート樹脂が挙げられる。たとえば、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製のユーピロンシリーズ、ノバレックスシリーズがある。

【0063】

主な官能基として炭酸エステル基を含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち、少なくとも30mol%以上が炭酸エステル基の形成に寄与していることをいう。

【0064】

シェル部に用いられるポリマーとしては、疎水部と親水部とを有するポリマーを用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アリールエステル等の疎水性モノマーから選ばれるモノマーと、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノエステルなどの水酸基を有するモノマー、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等のようにカルボン酸を有するモノマー、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸スルホブチル等のスルホン酸を有するモノマー、アクリルアミド等のアミド基を有するモノマーなどのような親水性モノマーの中から選ばれるモノマーとの組み合わせが好ましい。

【0065】

更に好ましくは、製造が容易であるとの観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アリールエステル等のスチレンー(メタ)アクリル系の疎水性モノマーと、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノエステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸スルホブチル、アクリルアミド等のスチレンー(メタ)アクリル系の親水性モノマーの中から選ばれるモノマーとの組み合わせが好ましい。

【0066】

本発明に係る高分子被覆顔料は、例えば、コアとして顔料微粒子を使用し、それにポリマーシェルを設ける方法として、特開平8-71405号公報に記載の

顔料粒子を高分子化合物で分散させ、高分子化合物を有機溶媒で溶解した後、水中で転相乳化する方法、色材協会誌、70、503（1997）に記載の完了粒子表面にモノマーを吸着させた後重合させる方法、色材協会誌、69、743（1996）に記載の顔料粒子表面に重合開始剤を導入した後、モノマーと共に重合させる方法や、コアとなるポリマーの水系サスペンションに水溶性のポリマー分散剤を添加し吸着させる方法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコアを表面に沈着させる方法、あるいは有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などにより調製することができる。あるいは、顔料とポリマーを混練し、その後水系で分散してポリマー被覆顔料を調製したり、更にこれを微粒子コアとして上記方法によりシェル化を行うことも可能である。

【0067】

本発明においては、コアとなる顔料の水系サスペンションにモノマーを徐々に滴下し、顔料表面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法が好ましい。

【0068】

本発明に係る高分子被覆顔料の製造方法は、顔料界面に親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させた後、ポリマー重合を行って、顔料表面を被覆する。

【0069】

具体的には、公知の方法で微細化された顔料粒子表面と分散媒との界面に、あらかじめ、モノマーを吸着しうる反応場を、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて形成し、次いで、モノマーを添加してこの反応場に吸着、固定化した後、重合開始剤等を添加してポリマー化して、顔料粒子表面にポリマー被覆を行って着色微粒子を製造する方法である。

【0070】

本発明において、顔料界面に反応場を形成する親水部と疎水部とを有する化合物としては、特に制限はないが、好ましい化合物の一つとしては、界面活性剤、あるいは乳化剤、分散剤を挙げることができる。

【0071】

本発明で用いることのできる界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。

【0072】

アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、N-アシル-N-メチルグリシン塩、N-アシル-N-メチル- β -アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第 2 級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第 2 級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。

【0073】

両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

【0074】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン 2 級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、エマルゲン 911）、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（例えば、ニューポール PE-62）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、

ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミノオキサイド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール等が挙げられる。その他に、界面活性剤としては、例えば花王（株）製の分散剤デモール SNB、MS、N、SSL、ST、P（商品名）もあげられる。

【0075】

また、高分子界面活性剤として、水溶性樹脂をも用いることができ、好ましく用いることのできる水溶性樹脂としては、スチレンーメタクリル酸ーメタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーメタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーメタクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等を挙げることができる。高分子界面活性剤の例として、その他に、アクリルースチレン系樹脂であるジョンクリル等（ジョンソン社）が挙げられる。これらの高分子界面活性剤は、2種以上併用することも可能である。

【0076】

本発明において、界面活性剤あるいは乳化剤の使用量としては、顔料100質量部あたり、1～10000部が好ましく、更に好ましくは10～1000部である。

【0077】

また、本発明で反応場を形成する他の好ましい化合物として、水溶性ポリマーを用いることができ、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアガムなどの天然多糖類；等が挙げられ、これらは、単独でも複数種併用でも利用できる。

【0078】

本発明において、水溶性ポリマーの使用量としては、顔料100質量部あたり、1～10000部が好ましく、更に好ましくは10～1000部である。

【0079】

次いで、顔料を被覆するポリマーについて説明する。

前述の親水部と疎水部を有する化合物を吸着させて形成した反応場に吸着し、シェルとして被覆するポリマーを形成する重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミドなどから選ばれる化合物である。特に、スチレン、エステル部が C_3H_7 から $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ までの(メタ)アクリル酸エステル等の疎水部のみのモノマーから選ばれるモノマーと、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等水酸基を有するモノマー、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸のようにカルボン酸を有するモノマー、スチレンスルホン酸、スルホブチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸を有するモノマー、(メタ)アクリルアミドなどのようにアミド基を有するモノマーなど親水部を有するモノマーから選ばれるモノマーとの組み合わせが好ましい。

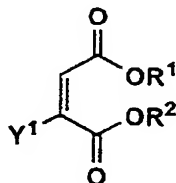
【0080】

また、この親水部を有するモノマーには、反応性乳化剤も含まれる。代表的な反応性乳化剤としては、下記一般式(1)～(3)が挙げられる。

【0081】

【化1】

一般式(1)



【0082】

一般式(1)において、 R^1 は炭素原子数7～20の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、例えば、上記A項に記載のヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの直鎖アル

キル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基、フェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基などの芳香族置換基などが挙げられる。

【0083】

R^2 はラジカル重合可能な重合性基を有する置換基を表し、例えば、上記C項に記載のエチレン性不飽和基であるアクリレート基、メタクリレート基、マレイミド基等が挙げられる。 Y^1 はスルホン酸、カルボン酸、またはそれらの塩を表す。

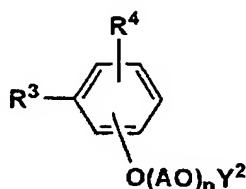
【0084】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、花王社製の「ラテムル S-120」、「ラテムル S-120A」、「ラテムル S-180」、「ラテムル S-180A」や、三洋化成工業社製の「エレミノール JS-2」等を挙げるができる。

【0085】

【化2】

一般式(2)



【0086】

一般式(2)において、 R^3 、 R^4 は、上記一般式(1)の R^1 、 R^2 のそれぞれと同義である。 Y^2 は水素原子、スルホン酸もしくはそれらの塩、またはカルボン酸もしくはそれらの塩を表す。 AO はアルキレンオキサイドを表す。

【0087】

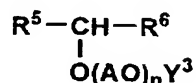
本発明に係る一般式(2)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、旭電化工業社製の「アデカリアソープ NE-10」、「アデカリアソープ NE

「アデカリアソープ NE-30」等のNEシリーズ、「アデカリアソープ SE-10N」、「アデカリアソープ SE-20N」、「アデカリアソープ SE-30N」等のSEシリーズ、第一工業製薬社製の「アクアロン RN-10」、「アクアロン RN-20」、「アクアロン RN-30」、「アクアロン RN-50」等のRNシリーズ、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」、「アクアロン HS-20」、「アクアロン HS-30」等のHSシリーズ、あるいはアクアロン BCシリーズ等を挙げることができる。

【0088】

【化3】

一般式(3)



【0089】

一般式(3)において、 R^5 、 R^6 、 Y^3 及びAOは、一般式(1)の R^1 、 R^2 、 Y^1 及び一般式(2)のAOのそれぞれと同義である。

【0090】

本発明に係る一般式(3)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、第一工業製薬社製の「アクアロン KH-05」、「アクアロン KH-10」、「アクアロン KH-20」等を挙げることができる。

【0091】

上記一般式(2)及び(3)において、アルキレンオキサイド鎖(AO)の平均重合度nが、1～10であることが好ましく、例えば、上記の第一工業製薬社製の「アクアロン KH-05」、「アクアロン KH-10」、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」等を挙げることができる。

【0092】

また、本発明においては、反応性乳化剤が、アニオン性であることが好ましく、例えば、上述の「アデカリアソープ SE シリーズ」（旭電化工業社製）、「アクアロン HS シリーズ」（第一工業製薬社製）、「ラテムル S シリーズ」（花王社製）、「エレミノール JS シリーズ」（三洋化成工業社製）等を挙げることができる。

【0093】

これらのモノマーは、予め均一な混合液として、反応場に加えても良いし、組成を変更しながら、加えても良い。好ましくは、初めは疎水部のみのモノマーを主成分にしたモノマー液で顔料表面を重合し、後半に親水部を有するモノマーを疎水部のみに有するモノマーに混ぜて加え、顔料粒子の表面を親水化することが好ましい。

【0094】

上記モノマーの重合に用いる重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などを挙げることができる。

【0095】

本発明の水性インクにおいては、着色微粒子に用いられるポリマーは、該インク中に0.5～50質量%配合されることが好ましく、0.5～30質量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0.5質量%に満たないと、色材の保護能が十分でなく、50質量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0096】

本発明のシアンインクにおいては、本発明に係る顔料粒子と共に、水不溶性透明微粒子あるいは水溶性高分子を用いることが好ましい。また、必要に応じて、上記高分子被覆染料または高分子被覆顔料と共に、水不溶性透明微粒子あるいは

水溶性高分子を用いてもよい。

【0097】

本発明で用いることのできる水不溶性透明微粒子の分散液（以下、ラテックスあるいはポリマーラテックスともいう）として、特に制限はないが、例えば、水中にビニル系モノマーを分散させ、乳化重合あるいは懸濁重合させることにより得ることができる。ビニル系モノマーの重合には重合開始剤が用いられる。重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化ベンゾイルが挙げられる。この中で好ましいものは過硫酸アンモニウムである。重合安定性を改良する目的で、界面活性剤を乳化剤として用いることも可能である。この場合、一般のノニオン型、アニオン型いずれの界面活性剤も使用することができる。

【0098】

ビニル系モノマーとしては、アクリル系モノマー、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*, *N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；*N*, *N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のカルボキシル基またはその塩を含むモノマー等が挙げられる。また、アクリル系モノマー以外のモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー；スチレ

ンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のスルホン酸基またはその塩を含有するモノマー；クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー；ビニルイソシアネート；アリルイソシアネート；スチレン；ビニルトリスアルコキシシラン；アルキルマレイン酸モノエステル；アルキルフマル酸モノエステル；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；アルキルイタコン酸モノエステル；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；塩化ビニル、活性メチレン基を有するモノマーを挙げることができる。

【0099】

ポリマーラテックスは、乳化剤を用いて透明微粒子粒子を分散させたものであっても、また乳化剤を用いないで分散させたものであってもよい。乳化剤としては界面活性剤が多く用いられるが、スルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶な基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を用いることも好ましい。

【0100】

また、本発明に係るインクでは、ソープフリーラテックスを用いることも好ましい。ソープフリーラテックスとは、乳化剤を使用していないラテックス、およびスルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶な基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を乳化剤として用いたラテックスのことを指す。

【0101】

近年、ポリマーラテックスの透明微粒子として、粒子全体が均一であるポリマー粒子を分散したラテックス以外に、粒子の中心部と外縁部で組成を異にしたコア・シェルタイプのポリマー粒子を分散したラテックスも存在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる。

【0102】

ポリマーラテックスの合成法については、例えば、米国特許第3,459,790号、同3,619,195号、同3,929,482号、同3,700,456号、西独特許第2,442,165号、欧州特許第13,147号、特開昭50-73625号、同50-146331号等の記載を参考に行うことができる。また、特開平7-138304号、特開平9-302006号に記載されている乳化重合により合成することもできる。

【0103】

一方、市販品として入手することもでき、例えば、JSR社製のSX8742（スチレンージビニルベンゼンのコアに熱可塑性樹脂をシェリング、粒径30nm、固形分10質量%）、日本ゼオン社製のNipol 1577（アクリロニトリルーブタジエン、粒径40nm、固形分38質量%、Tg-20℃）、日本ゼオン社製のSX1503（ソープフリーラテックス アクリロニトリルーブタジエン、粒径65nm、固形分42質量%、Tg-20℃）、日本ゼオン社製のSX1706（ソープフリーラテックス アクリル系、粒径100nm、固形分48質量%、Tg0℃）、日本ゼオン社製のNipol LX811（粒径110nm、固形分45質量%）等が挙げられる。

【0104】

本発明のシアンインクにおいて、ポリマーラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は10nm以上、300nm以下であり、10nm以上、100nm以下であることがより好ましい。ラテックスの平均粒径が300nmを越えると、画像の光沢感の劣化が起こり、10nm未満であると耐水性、耐擦過性が不十分となる。

【0105】

次いで、本発明に係る水溶性高分子について説明する。

本発明で用いることのできる水溶性高分子として、特に制限はなく、その一例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、若しくはアルブミンなどのたんぱく質類、アラビアゴム、若しくはトラガントゴムなどの天然ゴム類、サボニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアル

ギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、若しくはアルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、若しくはエチルヒドロキシルセルロースなどのセルロース誘導体、シェラック樹脂等が挙げられる。

【0106】

更に、水溶性高分子の他の例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸－アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム－アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、若しくはアクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、若しくはスチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル－エチレン共重合体、酢酸ビニル－脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル－マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に好ましい例としては、シェラック樹脂、スチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルピロリドンなど、疎水性と親水部を併せ持つ化合物である。

【0107】

シェラック樹脂は精製方法や程度によりグレードが分かれるが、中でもワックス分が樹脂の0.2%以下であるものがより好ましい。また、ラッカイン酸、エリスロラクシン及びデソキシエリスロラクシン等の色素含有量を低減させた、白ラックおよび脱色ラックがより好ましい。

【0108】

本発明のシアンインクにおいては、顔料粒子と水不溶性透明微粒子または水溶性高分子で用いている高分子成分量の総含有量が、色材量の2.0倍以上である

ことが好ましく、より好ましくは2.0～100倍であり、より好ましくは2.0～40倍である。

【0109】

本発明のシアンインクにおいては、着色微粒子が高分子被覆顔料または高分子被覆染料であることが好ましく、また、高分子被覆顔料は、高分子成分量が色材に対し0.6倍以上、10倍以下であることが好ましく、また、高分子被覆染料は、高分子成分量が色材に対し0.4倍以上、10倍以下であることが好ましい。また、これらの高分子被覆顔料または高分子被覆染料に、前述の水不溶性透明微粒子を添加すると、本発明の効果がより一層発揮される。

【0110】

また、本発明のインクセットにおいては、少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクを有することが特徴であり、本発明のシアンインクの他に、イエローインク、マゼンタインク、ブラックインク等の、いわゆるカラーのインクジェットプリントに一般的に用いられている複数のインクをセットにしたインクセットである。

【0111】

また、本発明のインクセットにおいては、少なくともマゼンタ及びシアンインクが、色材濃度の異なる2種の濃淡インクから構成されていることが好ましい。

【0112】

使用されるマゼンタ及びシアンインクは、広い濃度範囲にわたって連続的かつなめらかに変化する階調性を表現するために、各々顔料濃度が異なる2種のインクを使用するインクセットを用いることが好ましい。このとき両者の濃度比（淡色インク／濃色インク）は0.5～0.1が好ましい。

【0113】

以下、本発明で用いることのできる色材について説明する。

本発明で用いることのできる顔料として、特に制限はないが、好ましい具体例として、カーボンプラック顔料としては三菱化成社製No. 2300、No. 900、MCF-88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B、コロンビア社製Raven 70

0、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、キャボット社製Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、デグサ社製Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4、関西熱化学（株）社製マックスソープ G-40、マックスソープ G-15、マックスソープ G-08等を使用することが出来る。

【0114】

イエロー顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 73、C. I. Pigment Yellow 74、C. I. Pigment Yellow 75、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 93、C. I. Pigment Yellow 95、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 98、C. I. Pigment Yellow 114、C. I. Pigment Yellow 128、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow

low 154、C. I. Pigment Yellow 180、

マゼンタ顔料としては、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 57:1、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 168、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Red 202、

シアン顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:34、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 60、等が挙げられる。

【0115】

また、本発明で用いることのできる染料としては、特に制限はないが、好ましい具体例としては、例えば、

オリエント化学工業株式会社製 Valifast Yellow 4120、Valifast Yellow 3150、Valifast Yellow 3108、Valifast Yellow 2310N、Valifast Yellow 1101、Valifast Red 3320、Valifast Red 3304、Valifast Red 1306、Valifast Blue 2610、Valifast Blue 2606、Valifast Blue 1603、Oil Yellow GG-S、Oil Yellow 3G、Oil Yellow 129、Oil Yellow 107、Oil Yellow 105、Oil Scarlet 308、Oil Red RR、Oil Red OG、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Blue BOS、Oil Blue 613、

Oil Blue 2N、Oil Black BY、Oil Black B
S、Oil Black 860、Oil Black 5970、Oil B
lack 5906、Oil Black 5905、

日本化薬株式会社製 Kayaset Yellow SF-G、Kayas
et Yellow K-CL、Kayaset Yellow GN、Kay
aset Yellow A-G、Kayaset Yellow 2G、Ka
yaset Red SF-4G、Kayaset Red K-BL、Kay
aset Red A-BR、Kayaset Magenta 312、Kaya
set Blue K-FL、

有本化学工業株式会社製 FS Yellow 1015、FS Magen
ta 1404、FS Cyan 1522、FS Blue 1504、C.
I. Solvent Yellow 88、Solvent Yellow 8
3、Solvent Yellow 82、Solvent Yellow 7
9、Solvent Yellow 56、Solvent Yellow 2
9、Solvent Yellow 19、Solvent Yellow 1
6、Solvent Yellow 14、Solvent Yellow 0
4、Solvent Yellow 03、Solvent Yellow 0
2、Solvent Yellow 01、C. I. Solvent Red
84:1、C. I. Solvent Red 84、C. I. Solvent
Red 218、C. I. Solvent Red 132、C. I. Solv
ent Red 73、C. I. Solvent Red 72、C. I. So
lvent Red 51、C. I. Solvent Red 43、C. I.
Solvent Red 27、C. I. Solvent Red 24、So
lvent Red 18、Solvent Red 01、Solvent
Blue 70、Solvent Blue 67、Solvent Blue
44、Solvent Blue 40、Solvent Blue 35、
Solvent Blue 11、Solvent Blue 02、Sol
vent Blue 01、Solvent Black 43、C. I. So
lvent Black 70、C. I. Solvent Black 34、

C. I. Solvent Black 29、C. I. Solvent Black 27、C. I. Solvent Black 22、C. I. Solvent Black 7、C. I. Solvent Black 3、C. I. Solvent Violet 3、C. I. Solvent Green 3及び7等が挙げられる。

【0116】

また、特開平9-277693号、同10-20559号、同10-30061号に示されるような、金属錯体色素も好ましく用いられ、好ましい構造としては下記一般式〔A〕で表されるものである。

【0117】

一般式〔A〕 $M(Dye)_l(A)_m$

式中、Mは金属イオンを表し、Dyeは金属と配位結合可能な色素を表す。Aは色素以外の配位子を表し、lは1ないし3、mは0、1、2、3を表す。mが0のときlは2または3を表し、その場合Dyeは同種でも異なってもよい。Mで表される金属イオンとしては、例えばAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti、Pt、Pd、Zr及びZnのイオンが挙げられる。色調、各種耐久性からNi、Cu、Cr、Co、Zn、Feのイオンが特に好ましい。更に好ましくはNiイオンである。

【0118】

Dyeで表される金属と配位結合可能な色素としては種々の色素構造が考えられるが、共役メチン色素、アゾメチン色素、アゾ色素骨格に配位基を有するものが好ましい。

【0119】

分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184：1、186、198、199、204、224及び237；C. I. ディスパーズオレンジ13、29、31：1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163；C. I. ディスパーズレッド54、60、72、73、

86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167:1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362; C. I. ディスパーズバイオレット33; C. I. ディスパーズブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165:1、165:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368; 並びにC. I. ディスパーズグリーン6:1及び9等が挙げられる。

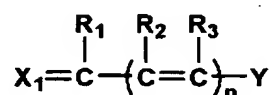
【0120】

また、染料として、下記一般式(A)～(C)で表される染料も好ましく用いることができる。

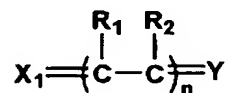
【0121】

【化4】

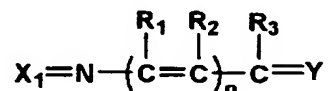
一般式(A)



一般式(B)



一般式(C)



【0122】

上記一般式(A)～(C)において、X₁はハロゲン化銀カラー写真感光材料

で用いられるカプラー残基を表し、好ましくは、アセトアニリド、5-ピラゾロン、イミダゾール、ピラゾロピロール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロテトラゾール、ピラゾロピリミジン-7-オン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、ローダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、オキサゾロン、イソオキサゾロン、インダンジオン、ピラゾリジンジオン、オキサゾリジンジオン、ヒドロキシピリドン、ピラゾロピリドン、シクロヘキサジエノン、フェノール、ナフトールの誘導体を挙げることができる。nは0、1又は2を表す。

【0123】

Yは5～6員の芳香族炭素環基又は複素環基を表し、好ましくは、ベンゼン、ピリジン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、フラン、チオフエンの誘導体を表す。

【0124】

R₁、R₂及びR₃は各々、水素原子、ハロゲン原子又は1価の置換基を表し、R₁、R₂及びR₃が表す1価の置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基及びアミノ基等が挙げられる。

【0125】

本発明に係る顔料粒子または着色微粒子に含有される色材は、インク中に1～30質量%配合されることが好ましく、1.5～25質量%配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が1質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えるとサスペンションの経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0126】

本発明のシアンインク及びインクセットで用いる各色インクは、水を媒体とし、上記色材を封入したポリマーのサスペンションからなり、該サスペンションには、従来公知の各種添加剤、例えば、水性溶媒（例えば、多価アルコール類のよ

うな湿潤剤)、分散剤、シリコン系等の消泡剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び／又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等が含有されていてもよい。

【0127】

本発明でいう水性溶媒は、特に制限はないが、水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、

2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0128】

本発明のシアンインク及びインクセットで用いる各色インクにおいては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤を、各々1種又は2種以上用いることができる。本発明で用いることのできる各界面活性剤として、特に制限はないが、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0129】

また、本発明のシアンインク及びインクセットで用いる各色インクにおいては、高分子界面活性剤も用いることができ、例えば、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0130】

また、分散剤としては、特に制限されるものではないが、そのHLB値が8～18であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

【0131】

分散剤として市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば花王（株）製の分散剤デモールSNB、MS、N、SSL、ST、P（商品名）が挙げられる。

【0132】

分散剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水性インク中に、0.01～10質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.01質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難であり、10質量%を超えるとサスペンションの粒径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがあるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0133】

また、消泡剤としては、特に制限なく、市販品を使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F（商品名）等が挙げられる。これら化合物の配合量に特に制限はないが、本発明の顔料粒子または着色微粒子含有水性インク中に、0.001～2質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.001質量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0134】

本発明のシアンインク及びインクセットで用いる各色インクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、

シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。

【0135】

本発明で用いられるインクジェット記録媒体としては、空隙型の多孔質層を有するインクジェット記録媒体を用いることが特徴であり、本発明のインクとの組み合わせにより、本発明の効果を最も発揮することができる。

【0136】

空隙型のインクジェット記録媒体としては、具体的には、空隙型インクジェット用記録紙又は空隙型インクジェット用フィルムを挙げることができ、これらはインク吸収能を有する空隙層が設けられている記録媒体であり、空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。

【0137】

空隙層の設け方は、皮膜中に空隙を形成する方法として種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子及び親水性又は疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及び／又は微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して固体微粒子の間に空隙を作製する方法などが挙げられるが、本発明のインクを用いる上では、いずれ

も方法で設けられても、良い結果を与える。

【0138】

本発明の画像形成方法で用いることのできるインクジェットヘッドとしては、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアーウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（R）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げることができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0139】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0140】

実施例 1

《顔料分散体の調製：Type A》

〔顔料分散体 A-1 の調製〕

C. I. ピグメントブルー 15:3 の 166 g、高分子分散剤の 32 g（スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/n-ブチルアクリレート/スチレンスルホン酸=64/16/15/5）、ジエチレングリコールの 180 g、イオン交換水の 1000 g とを混合した後、0.3 mm のジルコニアビーズを体積率 60% で充填した横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて、2000 rpm で分散した。次いで、イオン交換水で顔料濃度として 5 質量% になるまで希釈した後、限外ろ過で不純物及び未吸着の高分子分散剤を除いた。その後、イオン交換処理を行い、遠心分離で粗大粒子を除去して粒径を揃えて、顔料分散体 A-1 を得た。この顔料分散体 A-1 に含まれる顔料粒子の体積平均粒径をマルバーン社製のゼータサイザー 1000 で測定した結果、52 nm であった。また、この顔料分散体 A-1 に含まれる高分子成分は 1.7 質量% である。

。

【0141】

〔顔料分散体A-2、A-3、A-4の調製〕

上記顔料分散体A-1の調製において、横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）での分散条件（回転数）を適宜調整した以外は同様にして、顔料粒子の体積平均粒径が42 nmの顔料分散体A-2、顔料粒子の体積平均粒径が58 nmの顔料分散体A-3及び顔料粒子の体積平均粒径が100 nmの顔料分散体A-4を調製した。

【0142】

〔顔料分散体A-5の調製〕

上記顔料分散体A-1の調製において、遠心分離による粗大粒子の除去操作を行わなかった以外は同様にして、顔料粒子の体積平均粒径が58 nmの顔料分散体A-5の調製を調製した。

【0143】

《高分子被覆染料分散体の調製：Type B》

〔高分子被覆染料分散体B-1の調製〕

3.57 gのポリビニルブチラール（積水化学製 BL-1、平均重合度350）、5.0 gのシアン染料（C. I. Solvent Blue 70）及び、50 gの酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら上記ポリビニルブチラール及びシアン染料を完全に溶解させた。次いで、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの2.0 gを含む水溶液100 gを滴下し、攪拌した後、超音波分散機（UH-150型 株式会社エスエムテーク製）を用いて、300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去して染料を含浸するコア型の着色微粒子分散体を得た。

【0144】

次いで、シェル形成工程として、上記コア型の着色微粒子分散体の入ったフラスコ内を、窒素ガスで置換した後、この着色微粒子分散体に0.15 gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して70℃に加温した。次に、スチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液（モル比：4／1）1.43 g

を5分間かけて滴下し、7時間反応させてシェルを形成した。得られた分散体は限外ろ過で精製し、次いで遠心分離による粗大粒子の除去操作を行って、シアン染料を5.0質量%含有するコアシェル型の高分子被覆染料分散体B-1を調製した。この高分子被覆染料分散体B-1に含まれる着色微粒子の体積平均粒径は、40nmであった。また、この高分子被覆染料分散体B-1に含まれる高分子成分量は5.0質量%である。

【0145】

〔高分子被覆染料分散体B-2～B-5の調製〕

上記高分子被覆染料分散体B-1の調製において、ポリビニルブチラールとスチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレートの使用比率は一定にして、その添加量を適宜変更して、高分子被覆染料分散体に含まれる高分子成分量がそれぞれ1.67g、8.33g、15.0g、20gである高分子被覆染料分散体B-2～B-5を調製した。

【0146】

〔高分子被覆染料分散体B-6の調製〕

上記高分子被覆染料分散体B-1の調製において、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの添加量を1.0gに変更した以外は同様にして、シアン染料を含有するコアシェル型の高分子被覆染料分散体B-6を調製した。この高分子被覆染料分散体B-6に含まれる着色微粒子の体積平均粒径は、100nmであった。また、この高分子被覆染料分散体B-6に含まれる高分子成分量は5.0質量%である。

【0147】

〔高分子被覆染料分散体B-7の調製〕

上記高分子被覆染料分散体B-1の調製において、遠心分離による粗大粒子の除去操作を行わなかった以外は同様にして、高分子被覆染料分散体B-7を調製した。

【0148】

《高分子被覆顔料分散体の調製：Type C》

〔高分子被覆顔料分散体C-1の調製〕

スルホコハク酸ナトリウムビス 2-エチルヘキシルで分散した C. I. ピグメント ブルー 15:3 の水分散物 (顔料濃度 10 質量%) を 14 g 採取して、これをイオン交換水 200 ml に添加し、この混合液を温度センサーと、窒素導入管と、攪拌装置とを装着した内容積が 200 ml の円筒形セパラブルフラスコに添加した。

【0149】

次いで、この混合液に、窒素気流下でドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の 2.0 g と、スチレンモノマーの 0.4 g とを加え、室温で 1 時間攪拌した後、内温を 70℃ までゆっくり昇温し、内温が 70℃ になったら過硫酸カリウムの 0.1 g を溶解した水溶液 10 ml を滴下した。次いで、スチレンモノマー 1.4 g を 6 時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、更にスチレン/メタクリル酸 (質量比: 1/1) の混合モノマーの 0.4 g を 2 時間かけてゆっくりと滴下し、さらに 2 時間攪拌して、顔料粒子表面へのポリマーによるシェリングを終了した。次いで、この反応液を冷却し、0.2% の水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液の pH を 8.2 に調整した後、限外ろ過装置で顔料濃度が 10 質量% になるまで濃縮、精製した後、遠心分離処理により粗大粒子を取り除いて、顔料表面をポリマーで被覆した高分子被覆顔料分散体 C-1 を調製した。この高分子被覆顔料分散体 C-1 に含まれる着色微粒子の体積平均粒径は、40 nm であった。また、この高分子被覆顔料分散体 C-1 に含まれる高分子成分量は 10.0 質量% である。

【0150】

〔高分子被覆顔料分散体 C-2 の調製〕

上記高分子被覆顔料分散体 C-1 の調製において、ドデシル硫酸ナトリウムの添加量を 1.8 g に変更した以外は同様にして、顔料表面をポリマーで被覆した高分子被覆顔料分散体 C-2 を調製した。この高分子被覆顔料分散体 C-2 に含まれる各着色微粒子の体積平均粒径は、62 nm であった。また、この高分子被覆顔料分散体 C-1 に含まれる高分子成分量は 10.0 質量% である。

【0151】

〔高分子被覆顔料分散体 C-3 ~ C-5 の調製〕

上記高分子被覆顔料分散体C-2の調製において、各スチレンモノマーとスチレン/メタクリル酸（質量比：1/1）の混合モノマーの使用比率は一定にして、添加量を適宜変更した以外は同様にして、高分子被覆顔料分散体に含まれる高分子成分量がそれぞれ3.33質量%、16.7質量%、30.0質量%である高分子被覆顔料分散体C-3～C-5を調製した。

【0152】

〔高分子被覆顔料分散体C-6の調製〕

上記高分子被覆顔料分散体C-2の調製において、各スチレンモノマーとスチレン/メタクリル酸（質量比：1/1）の混合モノマーの使用比率は一定にして、添加量を適宜変更し、更にドデシル硫酸ナトリウムの添加量を1.5gに変更した以外は同様にして、顔料表面をポリマーで被覆した高分子被覆顔料分散体C-6を調製した。この高分子被覆顔料分散体C-6に含まれる各着色微粒子の体積平均粒径は、70nmであった。また、この高分子被覆顔料分散体C-6に含まれる高分子成分量は40.0質量%である。

【0153】

〔高分子被覆顔料分散体C-7の調製〕

上記高分子被覆顔料分散体C-2の調製において、ドデシル硫酸ナトリウムに代えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた以外は同様にして、顔料表面をポリマーで被覆した高分子被覆顔料分散体C-7を調製した。この高分子被覆顔料分散体C-7に含まれる各着色微粒子の体積平均粒径は、100nmであった。また、この高分子被覆顔料分散体C-6に含まれる高分子成分量は10.0質量%である。

【0154】

〔高分子被覆顔料分散体C-8の調製〕

上記高分子被覆顔料分散体C-2の調製において、遠心分離処理により粗大粒子の除去工程を行わなかった以外は同様にして、高分子被覆顔料分散体C-8を調製した。

【0155】

《シアンインクの調製》

上記調製した顔料分散体 A-1 ~ A-5、高分子被覆染料分散体 B-1 ~ B-7 及び高分子被覆顔料分散体 C-1 ~ C-8 を用いて、表 1 に記載の構成からなるシアンインク 1 ~ 48 を調製した。

【0156】

なお、表 1 に記載の詳細は、以下の通りである。

〔高分子添加剤（*P）〕

P-1：シェラック樹脂（日本シェラック社製 SA-25、固形分 25 質量 %）

P-2：水性アクリル樹脂（日本シェラック社製 ハイテック 532）

（LX-1 の調製）

下記に記載の方法に準じて調製した。

【0157】

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートを付けた 1 L のセパラブルフラスコに、蒸留水の 600 ml、ドデシル硫酸ナトリウムの 2.6 g、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート二水塩の 0.34 g、硫酸鉄（II）七水和物の 0.001 g との混合物を窒素気流下 50℃ に保った。そこに、スチレン（St）の 31.2 g、n-ブチルメタクリレート（BMA）の 42.0 g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル（HEMA）の 25.2 g と、クメンハイドロパーオキシドの 0.5 g との混合物を窒素気流下、2 時間滴下し攪拌乳化させ、乳化物を得た。

【0158】

その乳化物を限外ろ過、遠心分離を行って、平均粒径が 25 nm、濃度 25 質量 % のラテックス分散液である LX-1 を得た。

【0159】

なお、LX-1 のポリマー組成は、モル比で St/BMA/MAA = 30/30/30 である。

【0160】

（LX-2、3 の調製）

上記 LX-1 の調製において、ドデシル硫酸ナトリウムの添加量を適宜調整した以外は同様にして、それぞれ平均粒径が 50 nm、100 nm の LX-2、L

X-3 を調製した。

【0161】

(LX-4 の調製)

上記 LX-1 の調製において、モノマー組成を変更して、モル比で St/BMA/HEMA/MAA (メタアクリル酸) = 40/20/20/10 に変更した以外は同様にして、LX-4 を調製した。

【0162】

[インク溶剤組成]

(インク溶剤組成 A)

表 1 に記載の各分散体、高分子添加剤を加え、下記の組成からなるインク溶剤を添加した後、最後に純水を 100 質量%になるように添加した。

【0163】

エチレングリコール	10 質量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量%
オルフィン E1010 (日信化学社製)	0.3 質量%
プロキセル GXL (アビシア社製)	0.3 質量%
(インク溶剤組成 B)	

表 1 に記載の各分散体、高分子添加剤を加え、下記の組成からなるインク溶剤を添加した後、最後に純水を 100 質量%になるように添加した。

【0164】

ジエチレングリコール	10 質量%
1, 2-ヘキサンジオール	10 質量%
グリセリン	5 質量%
オルフィン E1010 (日信化学社製)	0.3 質量%
プロキセル GXL (アビシア社製)	0.3 質量%

[粒径分布値の測定]

各シアンインクについて、マルバーン社製のゼータサイザー 1000 を用いて体積粒径分布を測定し、前述の方法に準じて、分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G: 水不溶性着色微粒子数、D: 粒径) の積分曲線を作成し、これより D_{10} 、 D

50、D₉₀を求め、次いで $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$ より、多分散性指数Yを算出した。

【0165】

【表1】

シアン インク 番号	分散体 番号	高分子 添加剤 (※P)	色材 濃度 質量%	高分子成分		インク 溶剤 組成	粒径分布値			
				分散体 質量%	(※P) 質量%		D ₁₀ (nm)	D ₅₀ (nm)	D ₉₀ (nm)	多分散 性指数
1	A-1	—	3.0	1.0	—	A	34	52	89	1.06
2	A-1	P-1	3.0	1.0	1.0	A	34	52	89	1.06
3	A-1	P-1	3.0	1.0	3.0	A	34	52	89	1.06
4	A-1	P-1	3.0	1.0	7.0	A	34	52	89	1.06
5	A-1	P-2	3.0	1.0	7.0	A	32	55	92	1.09
6	A-1	P-1	1.0	0.3	3.0	A	35	53	88	1.00
7	A-1	P-1	3.0	1.0	7.0	B	34	53	92	1.09
8	A-1	P-1	3.0	1.0	11.0	A	34	52	89	1.06
9	A-3	P-1	3.0	1.0	11.0	A	32	58	126	1.62
10	A-4	P-1	3.0	1.0	6.0	A	50	102	160	1.08
11	A-2	LX-1	3.0	1.0	6.0	A	12	32	70	1.81
12	A-1	LX-2	3.0	1.0	3.0	A	34	54	90	1.04
13	A-1	LX-2	3.0	1.0	6.0	A	30	52	85	1.06
14	A-1	LX-2	3.0	1.0	8.0	A	28	50	84	1.12
15	A-1	LX-4	3.0	1.0	8.0	A	32	48	92	1.25
16	A-1	LX-2	1.0	0.3	3.0	A	30	51	88	1.14
17	A-1	LX-2	3.0	1.0	8.0	B	32	48	90	1.21
18	A-1	LX-2	3.0	1.0	11.0	A	25	48	82	1.19
19	A-5	LX-2	3.0	1.0	11.0	A	25	58	128	1.78
20	A-1	LX-3	3.0	1.0	6.0	A	34	74	140	1.43
21	A-4	LX-2	3.0	1.0	6.0	A	28	73	168	1.92
22	B-2	—	3.0	1.0	—	A	22	39	70	1.23
23	B-1	—	3.0	3.0	—	A	18	41	76	1.42
24	B-3	—	3.0	5.0	—	A	22	43	74	1.21
25	B-4	—	1.0	3.0	—	A	24	40	69	1.13
26	B-3	—	3.0	5.0	—	B	24	46	73	1.07
27	B-5	—	3.0	12.0	—	A	26	54	78	0.96
28	B-7	—	3.0	3.0	—	A	18	52	120	1.96
29	B-6	—	3.0	3.0	—	A	58	98	158	1.02
30	B-1	LX-1	3.0	3.0	2.0	A	15	30	65	1.67
31	B-1	LX-2	3.0	3.0	2.0	A	22	44	85	1.43
32	B-1	LX-2	3.0	3.0	6.0	A	24	45	85	1.36
33	B-1	LX-3	3.0	3.0	2.0	A	26	57	140	2.00
34	B-6	LX-2	3.0	3.0	2.0	A	25	63	142	1.86
35	C-1	—	3.0	3.0	—	A	15	40	87	1.80
36	C-3	—	3.0	1.0	—	A	43	67	100	0.85
37	C-2	—	3.0	3.0	—	A	45	62	93	0.77
38	C-4	—	3.0	5.0	—	A	40	63	103	1.00
39	C-5	—	1.0	3.0	—	A	43	60	98	0.92
40	C-4	—	3.0	5.0	—	B	41	60	104	1.05
41	C-6	—	3.0	12.0	—	A	45	70	110	0.93
42	C-8	—	3.0	3.0	—	A	40	66	156	1.76
43	C-7	—	3.0	3.0	—	A	56	102	148	0.90
44	C-3	LX-1	3.0	3.0	2.0	A	18	48	97	1.65
45	C-3	LX-2	3.0	3.0	2.0	A	40	63	100	0.95
46	C-3	LX-2	3.0	3.0	5.0	A	41	65	98	0.88
47	C-3	LX-3	3.0	3.0	2.0	A	45	82	145	1.22
48	C-7	LX-2	3.0	3.0	2.0	A	35	75	143	1.44

【0166】

《シアンインクの評価》

以上のようにして調製したシアンインク 1～48 について、下記の各評価を行い、得られた結果を表 2 に示す。

【0167】

〔シアンインク液の分散安定性の評価〕

上記調製した各シアンインクを容器に収納した後密封して、60℃で7日間保存して、顔料粒子または着色微粒子の平均粒径及びインク液を目視観察し、下記の基準に従ってインク保存性の評価を行った。

【0168】

- ◎：平均粒径の変化率が5%未満であり、凝集沈殿物が全く認められない
 - ：平均粒径の変化率が5～10%未満で、凝集沈殿物がほぼ認められない
 - △：平均粒径の変化率が10～15%未満で、凝集沈殿物が僅かに認められる
 - ×：平均粒径の変化率が15～20%未満で、凝集沈殿物が認められる
 - ××：平均粒径の変化率が20%以上で、かなり粒子が凝集沈殿している
- ◎～△のランクであれば、実用上問題はないと判断した。

【0169】

〔出射安定性の評価〕

ノズル孔径20 μ m、駆動周波数30kHz、インク液滴量3.8pl、1色当たりのノズル数128、ノズル密度180dpi（dpiは2.54cmあたりのドット数を示す）で、最大記録密度720×720dpiの構成からなるインクジェットプリンターに、上記調製した各インクを装填し、23℃、20%RHの環境下で、A4大のページに1cm×10cmのウェッジチャートを間隔を空けて10個有する画像を連続9枚プリントし、5分間印字を停止した後、10枚目のプリントを行った。10枚目のプリント時のノズルの出射状態と出力した画像を目視観察し、下記の基準に則り吐出安定性の評価を行った。

【0170】

- ◎：全ノズル共に、出射状態に変化が見られない
- ：1、2個数%のノズルで斜め出射が見られるが、インク欠がない

△：インク欠が3～9個数%のノズルで発生

×：インク欠が10個数%以上のノズルで発生

◎～△のランクであれば、実用上問題はないと判断した。

【0171】

《シアン画像の評価》

以上のようにして調製したシアンインク1～48を用いて画像形成し、この画像について下記の各評価を行い、得られた結果を表2に示す。

【0172】

〔L*、a*、b*の測定〕

上記調製した各シアンインクをインクジェットカートリッジに収納した後、カラーインクジェットプリンターPM-800（エプソン製）により、コニカフोटジェットペーパー Photolike QP 光沢紙（コニカ社製 空隙型インクジェット記録媒体）に印字し、後処理は一切施さないで各シアンのベタ画像を作成した。

【0173】

このシアンのベタ画像について、日本電色工業（株）製のGL2000を用いて、C光源：2°、レンジ：3、入射角：-45°、検出角：45°の条件で、L*、a*、b*を求めた。

【0174】

〔光沢感（ブロンジング）の評価〕

上記作成したシアンのベタ画像について、光沢感とブロンジングの発生程度について目視観察し、下記の基準に則り光沢感の評価を行った。

【0175】

◎：画像に著しい光沢感があり、ブロンジングの発生が全くない

○：画像に光沢感があり、ブロンジングの発生もほとんどない

△：画像に光沢感が少なく、ブロンジングがやや目立つ

×：画像に光沢感がなく、ブロンジングの発生も著しい

【0176】

【表 2】

シアンインク 番号	インク特性		シアンベタ画像特性				備考
	分散安定性	出射安定性	L*	a*	b*	光沢感	
1	○	○	73.2	38.5	-10.5	×	比較例
2	○	○	67.9	27.6	-5.3	×	比較例
3	△	△	64.4	16.4	-5.2	△	本発明
4	○	○	71.8	6.1	-9.6	○	本発明
5	○	○	69.3	6.4	-7.8	○	本発明
6	○	○	69.3	7.2	-3.4	○	本発明
7	○	○	73.2	7.2	-7.8	○	本発明
8	○	○	69.6	5.4	-2.3	○	本発明
9	△	△	74.3	16.7	-3.8	○	本発明
10	×	×	71.8	20.4	-3.2	×	比較例
11	○	○	69.8	9.2	-0.7	○	本発明
12	○	○	72.3	24.3	-6.4	×	比較例
13	○	○	67.4	15.2	-5.2	△	本発明
14	○	○	70.8	8.6	-3.8	○	本発明
15	○	○	72.8	7.6	-5.6	○	本発明
16	○	○	69.5	6.5	-2.3	○	本発明
17	○	○	73.2	7.7	-4.6	○	本発明
18	○	○	69.6	9.8	-7.3	○	本発明
19	△	△	72.3	14.3	-3.8	△	本発明
20	△	△	68.4	20.5	-7.3	△	本発明
21	×	×	70.2	23.2	-4.5	×	比較例
22	◎	◎	64.5	21.4	-2.1	×	比較例
23	◎	◎	69.5	7.2	-6.4	◎	本発明
24	◎	◎	72.5	5.3	-7.3	◎	本発明
25	◎	◎	68.3	6.9	-2.3	◎	本発明
26	◎	◎	72.8	7.4	-5.8	◎	本発明
27	◎	◎	69.6	4.8	-2.3	◎	本発明
28	△	△	74.3	15.8	-4.6	○	本発明
29	◎	◎	68.6	14.7	-5.8	○	本発明
30	◎	◎	71.2	5.6	-1.2	◎	本発明
31	◎	◎	69.3	6.4	-4.6	◎	本発明
32	◎	○	68.3	5.5	-3.6	◎	本発明
33	△	△	70.5	13.9	-5.7	○	本発明
34	△	△	71.3	10.3	-4.3	○	本発明
35	◎	◎	73.2	7.8	-3.6	◎	本発明
36	◎	◎	68.3	20.3	-5.6	×	比較例
37	◎	◎	68.3	7.2	-3.2	◎	本発明
38	◎	◎	71.2	6.1	-2.8	◎	本発明
39	◎	◎	69.3	5.6	-0.6	◎	本発明
40	◎	◎	72.5	6.6	-3.5	◎	本発明
41	◎	○	67.5	4.5	-2.3	◎	本発明
42	△	△	69.3	12.2	-3.5	○	本発明
43	○	○	70.3	11.8	-4.6	○	本発明
44	◎	◎	72.6	6.6	-1.2	◎	本発明
45	◎	◎	69.5	5.8	-3.3	◎	本発明
46	◎	◎	70.3	6.7	-2.4	◎	本発明
47	△	△	68.8	10.8	-3.4	○	本発明
48	△	△	70.7	10.4	-0.5	○	本発明

【0177】

表 2 より明らかなように、顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有し、形成した画像が、 $L^*a^*b^*$ 色度図上での値で、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 <$

$a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にある本発明のシアンインクは、比較例に対し、インクとしての分散安定性、出射安定性が良好で、かつ光沢感に優れていることが分かる。

【0178】

実施例 2

《各色インクの調製》

〔染料インクの調製〕

(イエロー染料インクの調製)

下記成分を混合、十分に攪拌した後、細孔径 $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターを用いてろ過して染料インク Y を調製した。

【0179】

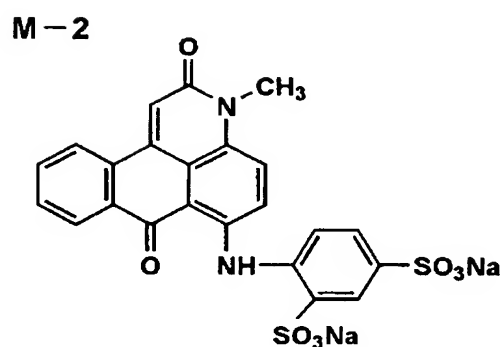
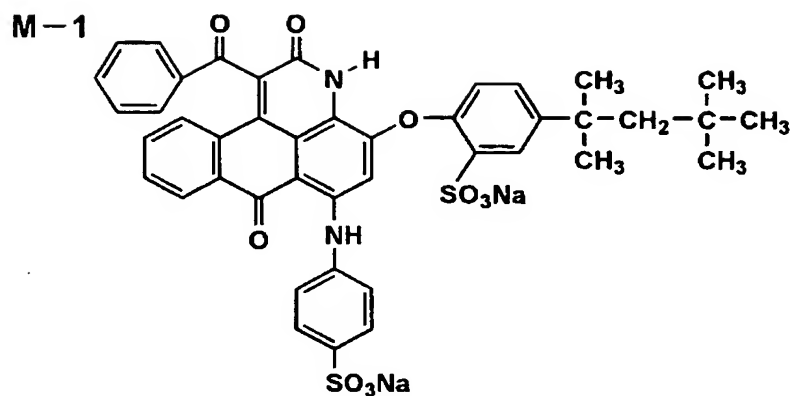
C. I. ダイレクトイエロー 132	2.5 質量%
トリプロピレングリコール	5.0 質量%
プロピレングリコール	10.0 質量%
2-プロパノール	2.0 質量%
オルフィン E1010 (日信化学株式会社製)	1.0 質量%
イオン交換水	79.5 質量%

(マゼンタ染料インクの調製)

上記染料インク Y の調製において、水溶性染料を C. I. ダイレクトイエロー 132 の代わりに化合物 M-1 及び化合物 M-2 の等量混合物を用いた以外は同様にして、染料インク M を調製した。

【0180】

【化5】



【0181】

(シアン染料インクの調製)

上記染料インク Y の調製において、水溶性染料を C. I. ダイレクトイエロー 132 の代わりに C. I. ダイレクトブルー 199 を用いた以外は同様にして、染料インク C を調製した。

【0182】

(ブラック染料インクの調製)

上記染料インク Y の調製において、水溶性染料を C. I. ダイレクトイエロー 132 の代わりに C. I. フードブラック 2 を用いた以外は同様にして、染料インク K を調製した。

【0183】

[顔料インクの調製]

(イエロー顔料インクの調製)

実施例 1 に記載のシアンインク 4、14、24、38 の調製において、顔料を C. I. ピグメント ブルー 15 : 3 に代えて、C. I. ピグメント イエロー 180 を用いた以外は同様にして、イエローインク Y-1 ~ Y-4 を調製した。

【0184】

(マゼンタ顔料インクの調製)

実施例 1 に記載のシアンインク 4、14、24、38 の調製において、顔料を C. I. ピグメント ブルー 15 : 3 に代えて、C. I. ピグメント レッド 122 を用いた以外は同様にして、マゼンタインク M-1 ~ M-4 を調製した。

【0185】

(ブラック顔料インクの調製)

実施例 1 に記載のシアンインク 4、14、24、38 の調製において、顔料を C. I. ピグメント ブルー 15 : 3 に代えて、カーボンブラックを用いた以外は同様にして、ブラックインク K-1 ~ K-4 を調製した。

【0186】

表 3 に、上記調製した各色インクの色材濃度量、総高分子成分量及び粒径分布の測定値を示す。

【0187】

【表 3】

インク種	インク 番号	色材 濃度 質量%	総高分子 成分量 質量%	粒径分布値			
				D ₁₀ (nm)	D ₅₀ (nm)	D ₉₀ (nm)	多分散 性指数
イエロー インク	Y-1	3.0	7	56	82	120	0.78
	Y-2	3.0	9	53	80	123	0.88
	Y-3	3.0	5	25	48	72	0.98
	Y-4	3.0	5	43	75	102	0.79
マゼンタ インク	M-1	3.0	7	45	75	115	0.93
	M-2	3.0	9	47	77	110	0.82
	M-3	3.0	5	23	45	89	1.47
	M-4	3.0	5	48	72	103	0.76
ブラック インク	K-1	3.0	7	56	90	134	0.87
	K-2	3.0	9	53	85	134	0.95
	K-3	3.0	5	25	50	80	1.10
	K-4	3.0	5	57	86	125	0.79

【0188】

《各インクセットの評価》

以上のようにして調製した各色インクを表4に記載の組み合わせで、インクセット1～13を作製し、実施例1に記載の方法に従って、出射安定性、光沢感と下記に記載の方法に従って耐光性の評価を行った。

【0189】

〔耐光性の評価〕

実施例1に記載の方法に従って、各色インクを重ね合わせた画像を印字し、得られた試料の画像をXeフェードメーター（7万lux）にて48時間曝射したときの画像サンプル及び未曝射の画像サンプルのそれぞれについてX-rite 938 Spectrodensitometer（測定条件C光源）でビジュアル濃度を測定し、下記評価基準により耐光性を評価した。

【0190】

残存率（%）＝（曝射試料の反射濃度）／（未曝射試料の反射濃度）

◎：残存率が95%以上

○：残存率が90%以上、95%未満

△：残存率が 8 0 % 以上、9 0 % 未満

×：残存率が 8 0 % 未満

以上により得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 9 1 】

【表 4】

インクセット 番号	インク構成				各評価結果			備考
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック	光沢感	出射安定性	耐光性	
1	染料インクY	染料インクM	染料インクC	染料インクK	◎	◎	×	比較例
2	染料インクY	染料インクM	4	染料インクK	◎	◎	△	本発明
3	Y-1	M-1	4	K-1	◎	◎	△	本発明
4	Y-1	M-1	2	K-1	×	×	△	比較例
5	染料インクY	染料インクM	14	染料インクK	◎	◎	△	本発明
6	Y-2	M-2	14	K-2	◎	◎	◎	本発明
7	Y-2	M-2	12	K-2	×	×	◎	比較例
8	染料インクY	染料インクM	24	染料インクK	◎	◎	△	本発明
9	Y-3	M-3	24	K-3	◎	◎	◎	本発明
10	Y-3	M-3	22	K-3	×	×	◎	比較例
11	染料インクY	染料インクM	38	染料インクK	◎	◎	△	本発明
12	Y-4	M-4	38	K-4	◎	◎	◎	本発明
13	Y-4	M-4	36	K-4	×	×	◎	比較例

【0192】

表 4 より明らかなように、本発明のシアンインクを有するインクセットは、比較例に対し、インクの出射安定性に優れ、かつ光沢感、耐光性に優れていること

が分かる。

【0193】

【発明の効果】

本発明により、インクの分散安定性及び出射安定性が改良され、かつ形成した画像の光沢感（ブロンジング耐性）、耐光性に優れたインクジェット用水性シアインクとそれを用いたインクジェット用カラーインクセット及び画像形成方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

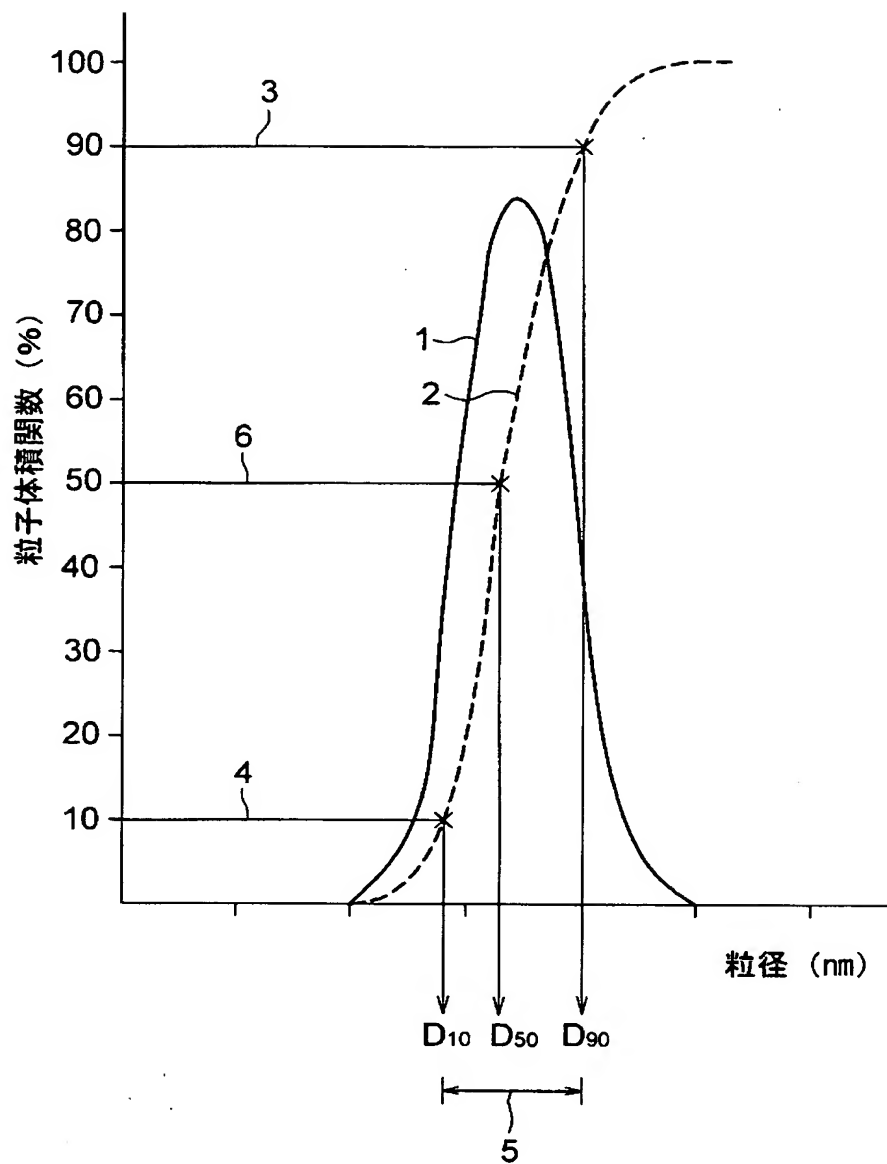
本発明に係る D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を表す体積粒径の分布関数曲線。

【符号の説明】

- 1 顔料分散液の二次粒径分布関数
- 2 粒径の分布関数の積分曲線
- 3 D_{90} の表示
- 4 D_{10} の表示
- 5 $D_{90}-D_{10}$
- 6 D_{50} の表示

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、インクの分散安定性及び出射安定性が改良され、かつ形成した画像の光沢感（ブロンジング耐性）、耐光性に優れたインクジェット用水性シアンインクとそれを用いたインクジェット用カラーインクセット及び画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも顔料粒子または水不溶性着色微粒子を含有するインクジェット用水性シアンインクであって、インクジェット記録方式により空隙型インクジェット記録媒体上に出射し、後処理なしで形成されたインクジェット記録画像の $L^*a^*b^*$ 色度図上での値が、 $65 < L^* < 75$ とした時、 $-20 < a^* < 20$ 及び $-20 < b^* < 20$ で囲まれた範囲内にあることを特徴とするインクジェット用水性シアンインク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 5 0 8 2 4
受付番号	5 0 3 0 0 3 1 9 2 3 4
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 5 0 8 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社